Beiträge zur Kenntnis

der

Oxallävulinsäureester.

INAUGURAL-DISSERTATION

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

Hohen naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von

Hermann Schöffler

aus Knittlingen.

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Würzburg.
C. J. Becker's Universitäts-Buchdruckerei.
1905.

Von der Fakultät angenommen am 17. Dezember 1904.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Nachstehende Arbeit wurde auf Veranlassung und unter Leitung des Herrn Prof. Dr. *W. Wislicenus* im chemischen Laboratorium der Universität Tübingen ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer

Herrn Prof. Dr. *W. Wislicenus*

für das mir stets erwiesene Wohlwollen und für die liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung dieser Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung und allgemeiner Teil. . . . . 1—4
II. Experimenteller Teil. . . . . 5—29
A. Oxallävulinsäureäthylester. . . . . 5—20
1. Darstellung. 5
2. Nickelverbindung. . . . . 5—6
3. Einwirkung von Diazobenzol. . . . . 6—8
a) Kupferverbindung. . . . . 8—9
b) Verseifung d. Diazobenzoloxallävulinsäureesters. 9
c) Einwirkung von Hydroxylamin auf den Diazobenzoloxallävulinsäureester. . . . . 10—11
d) Weitere Versuche mit dem Diazobenzoloxallävulinsäureester. . . . . 11—12
4. Einwirkung von p-Diazotoluol. 13
5. a) Einwirkung von Semikarbazid. . . . . 13—15
b) Darstellung des Diäthylesters der Pyrazolcarbonpropionsäure. . . . . 15—16
c) Verseifung des Diäthylesters und Oxydationsversuch. . . . . 16—18
6. Weitere Versuche mit Oxallävulinsäureester . 18—20
B. Oxallävulinsäuremethylester. . . . . 20—27
1. Darstellung von Lävulinsäuremethylester . 20—21
2. Kondensation von Oxalsäuremethylester mit Lävulinsäuremethylester. . . . . 21—22
3. Kaliumverbindung. . . . . 22—23
4. Kupferverbindung. 23
5. Nickelverbindung. . . . . 23—24
6. Einwirkung von Phenylhydrazin. . . . 24—25
7. Einwirkung von Diazobenzol. . . . . 25—26
8. Einwirkung von Semikarbazid. . . . . 26—27
C. Formyllävulinsäureäthylester. . . . . 28—29

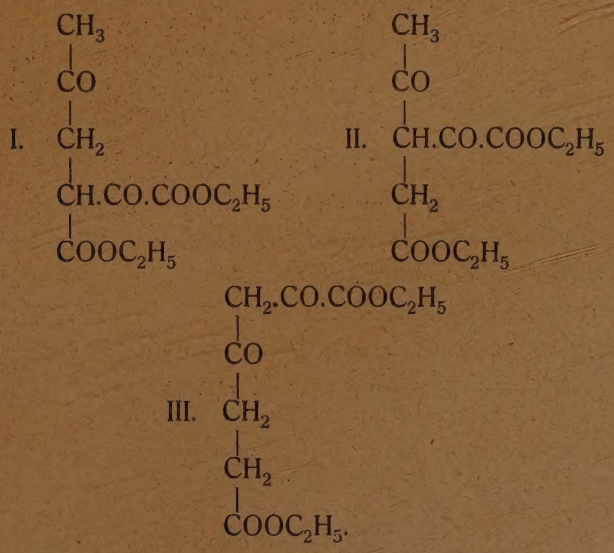
I.

Einleitung und allgemeiner Teil.

Im Jahre 1888 hat *W. Wislicenus* durch Kombination von Oxalsäureester mit Lävulinsäureester den Oxallävulinsäureester dargestellt[1])

$$C_6H_{10}O_4 + C_7H_{12}O_3 = C_{11}H_{16}O_6 + C_2H_5OH.$$

Wie von *W. Wislicenus, Karl Goldstein* und *Max Münzesheimer,* später auseinander gesetzt wurde,[2]) sind für diesen Ester 3 Formeln möglich:



[1]) B. XXI. 2583.
[2]) B. XXXI. 622. (1898).

Unter Berücksichtigung des Verhaltens beim Erhitzen, bei der Einwirkung von Phenylhydrazin und bei der Verseifung, konnten die Formeln I und II mit grosser Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Die übrig bleibende Formel III, mit normaler Kette von sieben Kohlenstoffatomen, ist die eines α-γ-Diketopimelinsäureesters. Die Richtigkeit derselben konnte auch noch direkt nachgewiesen werden durch Reduktion zur Pimelinsäure:

$$COOH—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—CH_2—COOH.$$

Durch diese einfache Struktur wird der Oxallävulinsäureester zu einer interessanten Substanz, deren näheres Studium ich nach verschiedenen Richtungen hin aufgenommen habe.

Vom Oxallävulinsäureäthylester wurden zunächst folgende Verbindungen neu dargestellt und analysiert:

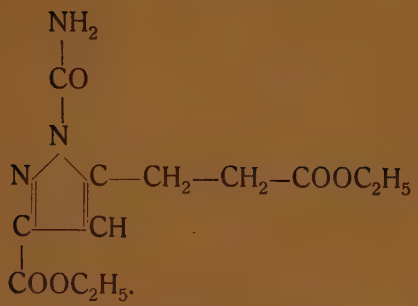
Die Nickelverbindung $(C_{11}H_{15}O_6)_2Ni + 2\ H_2O$.

Die Diazobenzolverbindung, welche satt gelb gefärbt ist, eine Kupferverbindung bildet und die merkwürdige Erscheinung zeigt, dass sie in zwei völlig verschiedenen Krystallformen zu krystallisieren vermag.

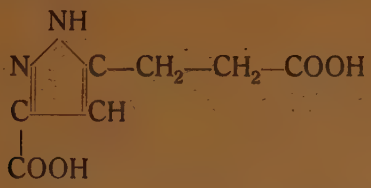
Die Diazobenzolverbindung ist noch imstande, sich mit 2 Molekülen Hydroxylamin zu kondensieren. Diese Verbindung besitzt eine rotgelbe Farbe. In analoger Weise wie mit Phenylhydrazin kondensiert sich der Oxallävulinsäureester mit Semikarbazid, und zwar unter Austritt von 2 Molekülen Wasser, wodurch ein Pyrazolderivat gebildet wird:

$$C_{11}H_{16}O_6 + CON_3H_5 = C_{12}H_{17}O_5N_3 + 2\ H_2O.$$

Dasselbe muss folgende Konstitutionsformel besitzen:



Durch Kochen mit Wasser, kann man die Carbimid-Gruppe CO.NH abspalten. Durch Kochen mit Kalilauge ausserdem noch die beiden Carbäthoxyl-Gruppen verseifen, so dass man schliesslich zu einer Pyrazolkarbonpropionsäure von folgender Konstitution kommt:



Bei dem Versuch des weiteren Abbaues dieser Säure durch Oxydation, wird das ganze Molekül zerstört.

Eine ganze Reihe von anderen Versuchen, Derivate des Oxallävulinsäureesters darzustellen, besonders solche, die den Zweck hatten, neue Konstitutionsbeweise beizubringen, trafen auf grosse Schwierigkeiten, indem entweder die Ausbeuten sehr gering ausfielen oder Produkte entstanden, deren physikalische Beschaffenheit eine Reindarstellung nicht zuliess. Es war unter anderem beobachtet worden, dass der Oxallävulinsäureester beim Erhitzen sowohl, als auch bei der Einwirkung gewisser Reagentien, wie z. B. Benzoylchlorid, Wasser abspaltet. Dies tut er auch unerwarteterweise bei der Einwirkung von Phenyl-

cyanat, welches sich durch die Wirkung des abgeschiedenen Wassers in Diphenylharnstoff verwandelt. Es folgt daraus, dass die Wasserabspaltung leichter erfolgt, als die Bildung eines Carbanilidoderivates, welches einen Schluss erlaubt hätte, ob der Ester in der Keto- oder Enolform vorhanden ist. Dass Phenylcyanat Wasser abspaltend wirkt, ist in neuerer Zeit auch von *C. Hell* und *A. Hofmann*[1]) in einem anderen Falle beobachtet worden. Das Kondensationsprodukt des Oxallävulinsäureesters konnte nicht gereinigt werden, da es ölig war und sich nicht destillieren liess.

Wegen dieser ungünstigen Erfahrungen versuchte ich den Oxallävulinsäuremethylester und Derivate desselben darzustellen, da die Methylester in der Regel leichter krystallisieren als die entsprechenden Äthylverbindungen.

Dies gilt auch für den freien Oxallävulinsäuremethylester, der farblose nadelförmige Krystalle vom Schmelzpunkt 85° bildet, während der Äthylester bei gewöhnlicher Temperatur ein dickliches Öl ist. Es ist leicht aus dem Methylester krystallisierte Kalium- Kupfer- und Nickelverbindungen darzustellen, und ebenso gibt er wohlcharakterisierte Derivate mit Phenylhydrazin, Semikarbazid und Diazobenzol. In den übrigen Fällen, die zur Untersuchung gelangten, wurden aber auch hier Produkte von wenig günstigen Eigenschaften erhalten.

Schliesslich konnte auch noch nachgewiesen werden, dass sich Lävulinsäureester mit Ameisensäureester zu Formyllävulinsäureester kondensieren lässt, der in Form einer unlöslichen Kupferverbindung $(C_8H_{11}O_4)_2Cu$ isoliert werden konnte.

---

[1]) B. XXXVII. 4188.

II.

Experimenteller Teil.

A. Oxallävulinsäureäthylester.

1. Darstellung.

Für die mit dem Oxallävulinsäureäthylester angestellten Versuche wurde derselbe nach der von *W. Wislicenus* angegebenen Methode [1]) dargestellt. Gereinigt wurde der Ester über die Kaliumverbindung, die nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol teilweise als solche in Reaktion gebracht wurde, oder zur Isolierung des freien Esters diente.

2. Nickelverbindung des Oxallävulinsäureäthylesters.

Ausser den Verbindungen, die der Ester mit Kalium [2]) und Kupfer [2]) eingeht, bildet er eine solche auch mit Nickel, die sich durch Krystallwassergehalt auszeichnet. Der Körper wurde erhalten auf Zusatz einer wässerigen Nickelacetatlösung zur alkoholischen Lösung des Esters.

Er scheidet sich als hellgrüner Niederschlag in Form feiner filziger Nädelchen aus. Umkrystallisiert wurde die

---

[1]) B. XXI. 2583.
[2]) „ „ „

Verbindung aus absolutem Alkohol. Sie ist unlöslich in Wasser, schwer löslich in kaltem Alkohol.

Schmelzpunkt 151°—152°, bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein.

Die Analyse ergab die Zusammensetzung:

$$(C_{11}H_{15}O_6)_2Ni + 2\ H_2O.$$

0,1058 g Substanz verloren beim längeren Erhitzen auf 100,° 0,0068 H_2O.

0,2188 g Substanz gaben 0,0281 NiO.

0,1384 g Substanz gaben 0,2300 CO_2 und 0,0748 H_2O.

Berechnet:		Gefunden:	
C	45,44 %	C	45,32 %
H	5,90 %	H	6,05 %
Ni	10,10 %	Ni	10,10 %
H_2O	6,2 %	H_2O	6,42 %.

3. Einwirkung von Diazobenzol auf den Äthylester.

1 Molek. (5 g) Kaliumoxallävulinsäureäthylester wurde in Wasser gelöst, und die Lösung langsam bei guter Kühlung mit der berechneten Menge (1 Molek.) Diabenzolchlorid[1]) versetzt. Nach dem Vermischen der Lösungen entstand eine gelbe milchige Trübung; aus der sich bald eine zähe Masse ausschied. Durch Umrühren und Verreiben wurde sie nach einiger Zeit fest. Die Ausbeute betrug 70—75 % der Theorie.

Der Körper ist löslich in Alkohol, Äther, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroin, unlöslich in Wasser.

---

[1]) E. Hailer. Tüb. Dissert. 1901.

Mit der nach Kjellin'scher Methode dargestellten wässrigen Diazobenzolchloridlösung ging die Kupplung am besten. Dazu ist erforderlich: Auf 1 g Anilin, 2,6 ccm HCl (38 %) 3,7 ccm $NaNO_2$ Lösung (20 %) 2,5 g Natriumacetat (kryst.).

Gereinigt wurde er durch Umkrystallisieren aus Alkohol. Dabei zeigt er die merkwürdige Erscheinung, dass er in zweierlei Krystallformen, von gleicher, braungelber Farbe ausfällt, und zwar bildet er rhomboëderähnliche derbe Krystalle neben prismatischen Nadeln. Dieselben wurden durch Verlesen getrennt. Beide Formen besitzen den Schmelzpunkt 79°—80°.

Die in rhomboëdrischen Krystallen erhaltene Form, scheint die beständigere zu sein. Sie kann aus Alkohol unverändert umkrystallisiert werden, auch wenn man die prismatischen Nadeln einimpft. Dagegen krystallisiert eine Lösung der prismatischen Nadeln, nach dem Einimpfen der rhomboëdrischen Krystalle vollständig in letzterer Form.

Die alkoholische Lösung zeigt keine Eisenchloridreaktion. Beim Kochen der essigsauren Lösung mit starken Reduktionsmitteln verschwindet nach einiger Zeit die gelbe Farbe, dieselbe kommt beim Stehen an der Luft bald wieder zum Vorschein. In konzentriert schwefelsaurer Lösung mit Kaliumbichromat versetzt, erhält man erst dunkelrote Färbung, die sich nach einiger Zeit über violett in grün verwandelt. In Alkali ist der Körper löslich.

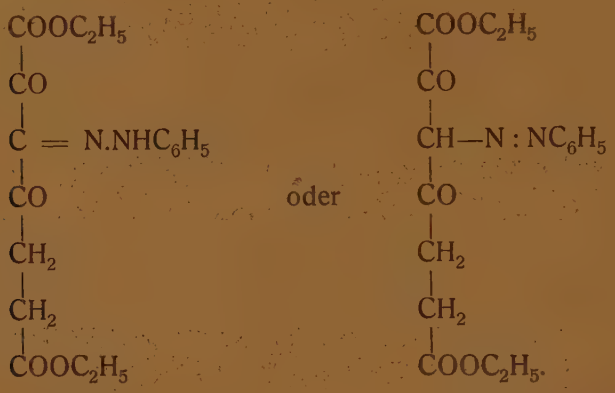
0,1464 g Substanz gaben 0,3139 CO_2 u. 0,0782 H_2O

0,1251 g Substanz gaben 9,6 ccm N bei 738 mm und 24°.

Berechnet für $C_{17}H_{20}O_6N_2$		Gefunden	
C	58,62 %	C	58,48 %
H	5,75 %	H	5,9 %
N	8,0 %	N	8,4 %.

Nach der Analyse haben sich mithin gleiche Moleküle Diazobenzol und Oxallävulinsäureester verbunden. Dem

Produkt wird vermutlich eine der beiden folgenden Formeln zuerteilt werden müssen:



Die Möglichkeit, dass eine der beiden anderen Methylengruppen reagiert hat, ist indessen nicht ausgeschlossen. Die Substanz sei mit dem Namen „Diazobenzoloxallävulinsäureäthylester“ bezeichnet.

a) Kupferverbindung des Diazobenzoloxallävulinsäureesters.

Aus der alkoholischen Lösung des oben beschriebenen Körpers scheidet sich auf Zusatz von wässriger Kupferacetat-Lösung ein brauner Niederschlag ab. Derselbe besteht nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol aus dunkelbraunen durchscheinenden Blättchen, die bei ca. 160° unter Zersetzung schmelzen.

0,1162 g Substanz gaben 8,0 ccm Stickstoff bei 738 mm und 18°.

0,1016 g Substanz gaben 0,1986 CO_2 und 0,0490 H_2O

0,1166 g Substanz gaben 0,0124 g Kupferoxyd.

Berechnet für $(C_{17}H_{19}O_6N_2)_2Cu$		Gefunden	
C	53,89 %	C	53,32 %
H	5,02 %	H	5,39 %
N	7,39 %	N	7,73 %
Cu	8,32 %	Cu	8,69 %.

b) Verseifung des Diazobenzoloxallävulinsäureesters.

Ein Versuch, den Körper mit alkoholischem Kali zu verseifen, ergab die Dikarbonsäure als eine braune amorphe Substanz.

Die alkoholische Lösung der Diazobenzolverbindung wurde mit verdünnter überschüssiger Kalilauge am Rückflusskühler erhitzt. Das Kaliumsalz, das sich nach einiger Zeit abschied, wurde in Wasser gelöst und die Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Hiebei fällt die Säure in Form rotbrauner Flöckchen aus, die in Alkohol leicht, in Äther und Ligroin schwer löslich sind. Krystallinisch wurde die Substanz nicht erhalten. Das amorphe Produkt schmilzt bei 150°—155° unter Zersetzung, und war nach der Analyse noch nicht völlig rein.

0,1282 g Substanz gaben 11,2 ccm N bei 736 mm und 22°.

0,1058 g Substanz gaben 0,2040 g CO_2 und 0,0429 g H_2O.

Berechnet für $C_{13}H_{12}O_6N_2$		Gefunden	
C	52,42 %	C	52,59 %
H	4,11 %	H	4,5 %
N	9,58 %	N	9,63 %.

Er sei als Diazobenzoloxallävulinsäure bezeichnet.

c) Einwirkung von Hydroxylamin auf Diazobenzoloxallävulinsäureester.

Zu der Lösung des Diazobenzoloxallävulinsäureesters in Alkohol wurde Hydroxylaminchlorhydrat im Überschuss, nebst der berechneten Menge Natriumacetat in wässriger Lösung zugegeben. Das Gemenge, das sich sofort tiefrot färbte, wurde etwa eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt. Nach dem Erkalten schied sich ein rotgelber Niederschlag in verhältnissmässig geringer Menge aus, den man durch Krystallisation aus Alkohol in mikroskopisch kleinen Nädelchen erhielt. Die Verbindung beginnt bei 165° sich langsam zu zersetzen.

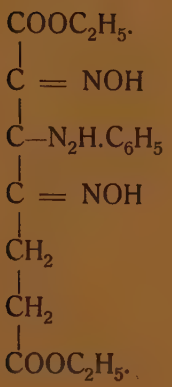
0,1278 g Substanz gaben 18,2 ccm N bei 737 mm und 27°.

0,0996 g Substanz gaben 0,1938 CO_2 und 0,0542 H_2O.

Berechnet für $C_{17}H_{22}O_6N_4$		Gefunden	
C	53,94 %	C	53,07 %
H	5,87 %	H	6,08 %
N	14,81 %	N	15,39 %.

Die alkoholische Lösung des Körpers gibt mit Eisenchlorid eine dunkelrote Färbung. Der Analyse zufolge ist hier nicht Ringschluss zu einem Isoxazol eingetreten, sondern unter Austritt von zwei Molekülen Wasser ist die Bildung des Dioxims erfolgt:

$$C_{17}H_{20}O_6N_2 + 2\ NH_2OH - 2\ H_2O = C_{17}H_{22}O_6N_4$$



Nimmt man Hydroxylamin nicht im Überschuss, sondern nur die für 1 Molek. berechnete Menge, so entsteht derselbe Körper, nur in geringerer Ausbeute.

d) Weitere Versuche mit dem Diazobenzoloxallävulinsäureester.

Beim Kochen des Diazobenzoläthylesters mit der doppelten Menge Eisessig färbte sich die Flüssigkeit immer dunkler. In kaltes Wasser gegossen bildete sie eine zähe schmierige Masse, die in Kältemischung nicht fest wurde. In einer Lösung von Essigsäureanhydrid unter Zusatz von wasserfreiem Zinkoxyd erhitzt, wurde die Masse nach dem Vermischen mit Wasser fest. Ein analysenreines Produkt konnte davon nicht erhalten werden.

Mit Phenylhydrazin wurde der Körper zu kondensieren versucht, durch Mischen gleicher Moleküle der Körper in alkoholischer Lösung und Erhitzen auf dem Wasserbade. Sodann in einer Lösung von Eisessig und Erhitzen auf höhere Temperatur im Einschlussrohr. Da ein Teil des Diazobenzoloxallävulinsäureesters wieder isoliert werden konnte, so scheint eine Einwirkung von Phenylhydrazin nicht oder nur unvollständig stattzufinden.

Umgekehrt wurde das, nach *W. Wislicenus* dargestellte Pyrazolderivat[1]) des Oxallävulinsäureäthylesters mit Diazobenzol behandelt. Beim Vermischen des Pyrazols mit der wässrigen Lösung von Diazobenzolchlorid, findet trotz guter Kühlung Gasentwicklung statt. Zugleich färbt sich die Flüssigkeit unter Trübung dunkelrot. Eine feste Abscheidung beim Stehen fand nicht statt. Nach dem Ausschütteln mit Äther und Entfernung desselben, bestand der Rückstand aus wenig dickflüssiger roter Masse.

Es wurde noch versucht den Oxallävulinsäureester mit 2 Molek. Diazobenzol zu kuppeln. Erstens durch direkte Anlagerung von 2 Molek. Diazobenzol, zweitens durch Einwirkung eines weiteren Moleküls auf den Diazobenzoloxallävulinsäureester. Beide Versuche ergaben einen Körper vom Schmelzpunkt 122°. Gearbeitet wurde mit alkalischer Diazobenzollösung.[2]) Die wässrige Lösung des Kaliumsalzes vom Oxallävulinsäureester (1 Molek.) wurde in die gut gekühlte alkalische Diazobenzolchloridlösung eingegossen. Unter heftiger Gasentwicklung färbt sich die Flüssigkeit dunkelrot. Dabei scheidet sich ein äusserst feiner roter Niederschlag ab. Derselbe wurde nach kurzem Stehen ausgeäthert und die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen. Nach dem Abdampfen des Äthers, wurde in Alkohol aufgenommen und mit Wasser ausgefällt. Der Körper fällt in rotbraunen Flocken aus, die sich in konzentrierter Schwefelsäure mit violetter Farbe lösen.

Die Ausbeuten waren gering. Durch überschüssiges Diazobenzolchlorid wurden dieselben nicht verbessert.

---

[1]) B. XXI. 2585, XXXI. 623.
[2]) B. XXV. 3548.

4. Einwirkung von p-Diazotoluol auf den Oxallävulinsäureäthylester.

Beim Vermischen der wässrigen Lösung der Kaliumverbindung des Esters (1 Mol.) mit der wässrigen Lösung von p-Diazotoluolchlorid entsteht zunächst Trübung. Bald scheidet sich auch hier eine zähe Masse aus, die nach einiger Zeit fest wird. Die Substanz ist in Äther, Alkohol, Eisessig und Benzol leicht, in Ligroin schwer löslich. Aus Alkohol erhält man die Verbindung in schönen gelben Blättchen vom Schmelzpunkt 95—96°.

0,1542 g Substanz gaben 10,8 ccm N bei 736 mm und 16°.

0,1144 g gaben 0,2484 CO_2 und 0,0652 H_2O.

Berechnet für $C_{18}H_{22}O_6N_2$		Gefunden	
C	59,6%	C	59,4%
H	6,1%	H	6,3%
N	7,7%	N	8,0%.

Die Verbindung wurde dargestellt zur Ausführung einiger mit dem Diazobenzoloxallävulinsäureester angestellten Versuche,[1]) die jedoch ohne Erfolg waren.

5. a) Einwirkung von Semikarbazid auf den Oxallävulinsäureäthylester

Versetzt man eine wässrige Lösung von den für 1 Mol. berechneten Mengen von Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat mit der alkoholischen Lösung des Esters, (1 Molek.) und schüttelt durch, so fällt nach kurzer Zeit ein weisser körniger Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert und durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt.

---

[1]) v. Seite 11 d.

Die Verbindung ist löslich in Methylalkohol und Äther. Wird sie mit einigen Tropfen Natronlauge erhitzt, so spaltet sie Ammoniak ab. Versetzt man die alkoholische Lösung mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung, so bildet sich sofort ein dichter weisser Niederschlag.

Der Schmelzpunkt des Körpers liegt bei 121°, bei weiterem Erhitzen wird er sofort wieder fest, um unter 270° nicht mehr zu schmelzen.

0,1281 g Substanz gaben 17 ccm N bei 731 mm und 16°.

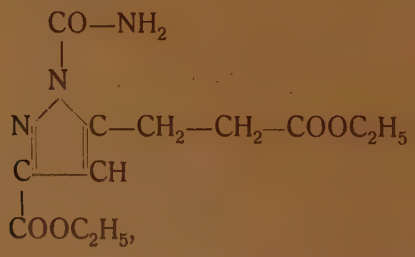
0,1455 g gaben 0,2721 CO_2 und 0,0818 H_2O.

Berechnet für $C_{12}H_{17}O_5N_3$	Gefunden
C 50,88 %	C 51,01 %
H 6,00 %	H 6,29 %
N 14,80 %	N 14,9 %

Der Analyse zufolge sind unter Austritt von 2 Molek. Wasser je 1 Molekül Semikarbazid und Oxallävulinsäureäthylester zusammengetreten.

$$C_{11}H_{16}O_6 + CON_3H_5 = C_{12}H_{17}O_5N_3 + 2\ H_2O.$$

Es hat hier offenbar Ringschliessung stattgefunden, und zwar dürfte sich nach der von *W. Wislicenus* für den Oxallävulinsäureester aufgestellten Konstitution [1]) ein Pyrazolderivat gebildet haben von der Konstitution:



[1]) B. XXXI. 622 ff.

das als der Diäthylester der 1-Carbonamidpyrazolcarbonpropionsäure zu bezeichnen wäre.

b) Darstellung des Diäthylesters der Pyrazolcarbonpropionsäure.

Wird das ursprüngliche Filtrat der in 5 a beschriebenen Verbindung auf dem Wasserbade erhitzt und teilweise eingedampft, so scheiden sich beim Erkalten, neben geringer Menge einer hochschmelzenden Verbindung, weisse kleine Nadeln aus vom Schmelzpunkt 93°.

Zwecks Darstellung dieser Verbindung wurde das Gemisch gleicher Moleküle von einer alkoholischen Lösung von Oxallävulinsäureäthylester mit einer wässrigen Lösung von Semikarbazidchlorhydrat und Kaliumacetat längere Zeit auf dem Wasserbade erhitzt.

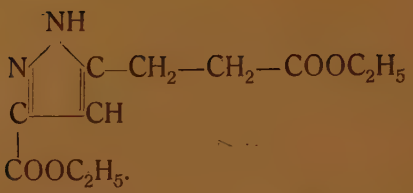
Nach dem Erkalten erstarrt die etwas eingedampfte Lösung zu einem Krystallbrei von langen weissen Nadeln. Nach zweimaliger Krystallisation aus Wasser erhielt man den Körper in schönen, seideglänzenden, langen Nadeln, die den Schmelzpunkt 93° besassen. Er ist leicht löslich in Äther, löslich in Alkohol und Wasser. Mit ammoniakalischer Silbernitratlösung gibt die Verbindung ein Silbersalz.

0,1316 g Substanz gaben 14,2 ccm N bei 735 mm und 18°.

0,1376 g Substanz gaben 0,2780 CO_2 und 0,0828 H_2O.

Berechnet für $C_{11}H_{16}O_4N_2$	Gefunden.
C 55,23 %	C 55,10 %
H 6,69 %	H 6,73 %
N 11,71 %	N 12,07 %

Nach der Analyse hat sich hier von dem zunächst gebildeten 1-Carbonamidpyrazolcarbonpropionsäurediäthylester, die Gruppe CO.NH abgespalten, und es resultiert der Diäthylester der Pyrazolcarbonpropionsäure:



Zu den mit diesem Ester weiter angestellten Versuchen, wurde derselbe aus dem Kaliumsalz des Oxallävulinsäureäthylesters hergestellt. Dazu wurde die wässrige Lösung der Kaliumverbindung mit Semikarbazidchlorhydrat einige Stunden auf dem Wasserbade erhitzt. Beim Erkalten krystallisiert die Verbindung aus. Bei dieser Darstellung erhält man den als Nebenprodukt erhaltenen hochschmelzenden Körper in grösserer Menge. Zur Trennung der beiden Verbindungen wird der Niederschlag in Alkohol aufgenommen, in welchem das Nebenprodukt unlöslich ist. Das Pyrazolderivat wird aus der alkoholischen Lösung durch Wasserzusatz wieder ausgefällt. Der Rückstand lässt sich aus viel heissem Wasser umkrystallisieren, und bildet dann farblose, glänzende Blättchen, die sich bei 265° zersetzen.

Die Analyse ergab die empirische Zusammensetzung $(CH_3N_2O)n$.

Gefunden

C 21,01 % H 4,66 % N 47,47 %.

Die Untersuchung dieser Substanz wurde nicht weiter fortgesetzt.

c) Verseifung des Diäthylesters der Pyrazolcarbonpropionsäure.

2 g Pyrazolcarbonpropionsäurediäthylester wurden mit 2 prozentiger Kalilauge (2 g KOH) einige Stunden zum Sieden erhitzt. Durch Ansäuern mit verdünnter Schwefelsäure fällt nach dem Erkalten ein körnig krystallinischer Nieder-

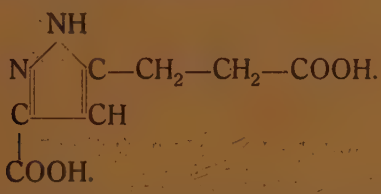
schlag aus. Die Ausbeute betrug 0,9 g = 58 % vom angewandten Ester. Die Verbindung ist löslich in Alkohol, Eisessig und Wasser, unlöslich in Äther. Aus Wasser umkrystallisiert bildet sie gelblichweisse, derbe Nadeln, die sich bei 241°—242° zersetzen.

0,1222 g Substanz gaben 16,3 ccm N bei 736 mm und 15°.

0,1402 g Substanz gaben 0,2326 CO_2 und 0,0558 H_2O.

Berechnet für $C_7H_8O_4N_2$	Gefunden
C 45,65 %	C 45,25 %
H 4,34 %	H 4,45 %
N 15,21 %	N 15,14 %.

Es liegt also hier die Säure vor



Dieselbe löst sich leicht in verdünnter Sodalösung unter Kohlensäureentwicklung. Die mit Soda neutralisierte wässrige Lösung der Säure, scheidet auf Zusatz von wässrigem Kupfer- bezw. Nickelacetat, ein blaues Kupfer- resp. hellgrünes Nickelsalz ab. Letzteres fällt krystallinisch aus in Blättchen. Auch mit Silbernitratlösung bildet die Säure einen dichten weissen Niederschlag.

Beim Erhitzen der Säure im Ölbad auf 260° färbte sie sich dunkelbraun. Aus dem in Wasser gelösten Produkt schied sich wieder von der ursprünglichen Säure aus. Kohlensäureabspaltung hatte also bei dieser Temperatur nicht stattgefunden.

Um die Säure weiter abzubauen, wurden 5 g der Säure in Wasser gelöst und unter Einleiten von Kohlensäure und

Erwärmen, mit einer verdünnten Lösung von Kaliumpermanganat versetzt. Letzteres wurde anfänglich rasch später langsam zu Braunstein reduziert. Nachdem die, für eine vermutlich entstehende Pyrazoldicarbonsäure berechnete Menge Kaliumpermanganat zugegeben war, wurde die filtrierte Lösung eingedampft und mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Es fiel dabei nach dem Erkalten 2,8 g eines weissen Niederschlags aus, der nach dem Umkrystallisieren aus Wasser den Schmelzpunkt 237—238° hatte, und offenbar die unveränderte Säure in unreinem Zustande war.

In der Tat ergab die Rückveresterung dieses Produktes den Diäthylester der Pyrazolcarbonpropionsäure mit dem Schmelzpunkt 92—93°.

Das zugesetzte Kaliumpermanganat hat also hier offenbar einen Teil der Säure ganz gespalten, während der Rest unverändert blieb.

6. Weitere Versuche mit Oxallävulinsäureester.

Verhalten gegen Phenylcyanat.

Die Reaktionen wurden angestellt einmal in der Kälte, unter Benützung von wasserfreiem Äther als Lösungsmittel, dann ohne Lösungsmittel unter leichter Erwärmung im Einschlussrohr. Der Röhreninhalt erstarrte nach dem Erkalten krystallinisch. Das Phenylcyanat wurde in beiden Fällen durch Austritt von Wasser in Diphenylharnstoff verwandelt. Aus der ätherischen oder alkoholischen Lösung des Gemenges wurde, nach der Trennung vom Diphenylharnstoff, noch wenig einer rotbraunen Flüssigkeit isoliert, die eigentümlichen Geruch nach Weinhefe besass.

Verhalten gegen Anilin.

Die Mischungen von 1 Molek. Oxallävulinsäureester mit 1 und 2 Molekülen Anilin, wurden im offenen Röhr-

chen erhitzt. Bei 80—90° wurden kleine Bläschen bemerkbar. Bei 100° wurde die Gasentwicklung lebhafter und das Gemisch färbte sich dunkelbraun, bei 110° spaltete sich Wasser ab. Eine Krystallisation trat auch nach langem Stehen nicht ein. Mit Salzsäure und Schwefelsäure erhielt man salzsaures bezw. schwefelsaures Anilin. Da zur Bildung eines Anilides höhere Temperaturen erforderlich sind, denen der Oxallävulinsäureester nicht ohne Zersetzung widersteht, so ist dieses ungünstige Resultat erklärlich.

Versuch der Benzoylierung des Oxallävulinsäureesters.

Die Benzoylierung des Oxallävulinsäureesters mit Benzoylchlorid und p-Nitrobenzoylchlorid wurde nach der Pyridinmethode und mit dem Kalium Salz in absolut ätherischer Lösung versucht. Weiter wurde noch der scharf getrocknete Ester mit Benzoylchlorid direkt im Einschlussrohr behandelt.

a) Im ersteren Falle scheidet sich beim Vermischen molekularer Mengen von Ester, Pyridin und Benzoylchlorid sofort ein voluminöser Niederschlag vom Schmelzpunkt 238° aus, der sich bei der Analyse als (p) Nitrobenzoesäure zu erkennen gab. Der Rückstand aus der ätherischen Lösung war ein gelbes öliges Produkt, das sich nicht weiter reinigen liess.

b) Gleiche Moleküle der Kaliumverbindung vom Ester und Benzoylchlorid wurden mit absolutem Äther versetzt. Nach längerem Stehen färbt sich die Mischung dunkelbraun. Auch hier ist der Rückstand eine dickflüssige Masse.

c) Beim Erhitzen im Einschlussrohr auf 180° (3 Stunden) tritt starke Braunfärbung ein. (Teilweise Verkohlung.) Der Röhreninhalt erstarrt nach dem Erkalten krystallinisch zu Benzoesäure. Beim Öffnen der Röhre entweichen Salzsäuredämpfe. Der Rückstand wurde zur Entfernung der

Benzoesäure und der Salzsäure mit $1\frac{3}{4}$ Molekülen Natronlauge kurze Zeit gemengt und dann mit Äther ausgeschüttelt. Aus dem angesäuerten alkalischen Teil der Lösung scheidet sich Benzoesäure ab. Von dem ätherischen Teil blieb ein brauner Rückstand zurück.

Bei allen Versuchen hatte sich trotz strengem Feuchtigkeits-Ausschluss und vorherigem Trocknen der Reagentien immer (p)-Benzoesäure gebildet, was aller Wahrscheinlichkeit nach durch Wasserabspaltung aus dem Oxallävulinsäureester geschah.

Verhalten gegen Ammoniak.

Lässt man auf den reinen Oxallävulinsäureester oder die ätherische Lösung desselben, gasförmig trockenes Ammoniak einwirken, so scheidet sich sofort ein weisser Niederschlag ab. Derselbe zersetzt sich bei ca. 90°, ebenso beim Stehen an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur unter Verflüssigung.

B. Oxallävulinsäuremethylester.

I. Darstellung von Lävulinsäuremethylester.

Lävulinsäuremethylester wurde durch Einleiten von trockenem gasförmigem Chlorwasserstoff, in gleiche Volumina, roher käuflicher Lävulinsäure und absoluten, über Natrium destillierten Methylalkohols, gewonnen. Man leitet die Salzsäure bis zur Sättigung des Gemisches ohne zu kühlen ein. Nachdem man dasselbe über Nacht hat stehen lassen, setzt man das Einleiten von Salzsäure noch etwa 1 Stunde fort. Zur Entfernung von überschüssiger Säure wird unter schwacher Erwärmung ein trockener Luftstrom durchge-

saugt. Alsdann wird mit Eiswasser versetzt und mehrmals ausgeäthert. Vom Äther getrennt erhält man ein Produkt, das bei 191° siedet. Die Ausbeute an Ester betrug nach einmaliger Fraktion 40% der Theorie.

Grote, Kehrer und *Tollens* stellten denselben aus dem Silbersalz dar.[1])

Der so erhaltene Lävulinsäuremethylester wurde zur Kondensation mit Oxalsäure-Methylester verwendet. Nach der von *W. Wislicenus* für den Oxallävulinsäureäthylester angegebenen Vorschrift[2]) erzielte man hier gute Resultate.

2. Darstellung von Oxallävulinsäuremethylester.

21 g im Wasserstoffstrom bei 170° getrocknetes Natrium-Methylat (1 Molek.) wurden mit der zehnfachen Menge wasserfreien Äthers übergossen und nach einiger Zeit unter Schütteln 50 g Oxalsäure-Methylester (etwas mehr als 1 Molek.) zugegeben. Nach 12 stündigem Stehen bestand das Gemisch aus einer gelatinösen weissen Masse. Zu dieser wurden 52 g (1 Molek.) Lävulinsäuremethylester gefügt. Unter Erwärmung trat sofort Reaktion ein, die durch Einstellen in kaltes Wasser gemässigt wurde. Die Masse färbte sich rotbraun, und das Natriumsalz des Kondensationsproduktes schied sich fest zusammengebacken am Boden ab. Letzteres wurde in Eiswasser gelöst und die wässrige Lösung mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, worauf der Ester ziemlich rein als krystallinischer Niederschlag ausfiel. Überschüssiger Oxalsäure-Methylester bleibt in der ätherischen Lösung. Wird die saure wässrige Lösung mit Äther ausgeschüttelt, so erhält man daraus einen weiteren Teil Oxallävulinsäuremethylester, allerdings weniger

---

[1]) Ann. 206. 220.
[2]) B. XXI. 2583.

rein. Zur Analyse wurde er durch Krystallisation aus Methylalkohol gereinigt. Man erhält die Verbindung in schönen weissen Nadeln, die einen Schmelzpunkt von 85° haben.

Die alkoholische Lösung des Esters giebt mit Eisenchlorid eine tiefrote Färbung. Der Ester ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Methylalkohol, Äther und Ligroin. In verdünnter Schwefelsäure löst er sich erst beim Erwärmen, in konzentrierter schon in der Kälte. Die Lösung färbt sich nach einigen Tagen braun, ebenso die in konzentrierter Salzsäure. Bei der Destillation unter gewöhnlichem Druck zersetzt sich der Ester zum grössten Teil. Dabei destilliert bei ca. 80° eine farblose Flüssigkeit. Steigert man die Temperatur, so geht bis ca. 210° ein gelbliches Öl über. Das erste Produkt gibt mit Eisenchlorid Rotfärbung, das zweite nicht. Aus diesem scheidet sich nach einigem Stehen wenig vom ursprünglichen Ester wieder krystallinisch aus. Die Fraktionen konnten nicht identifiziert werden, da zu ihrer völligen Reinigung grosse Mengen von Material erforderlich gewesen wären.

Die Analyse des Esters ergab die Zusammensetzung: $C_9H_{12}O_6$

$$CH_3{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOCH_3 + COOCH_3{-}COOCH_3 = COOCH_3{-}CO{-}CH_2{-}CO{-}CH_2{-}CH_2{-}COOCH_3 + CH_3OH.$$

0,1218 g Substanz gaben 0,2226 CO_2 und 0,0600 H_2O.

Berechnet für $C_9H_{12}O_6$	Gefunden
C 50,00%	C 49,84%
H 5,55%	H 5,47%.

Analog mit dem Äthylester bildet der Methylester mit Kalium, Kupfer und Nickel leicht zugängliche Verbindungen.

3. Kaliumoxallävulinsäuremethylester.

Versetzt man die ätherische Lösung des freien Esters mit festem gepulvertem Kaliumcarbonat, so bildet sich nach

längerem Stehen eine weisse voluminöse Masse, die aus der Kaliumverbindung besteht. Dieselbe krystallisiert aus Methylalkohol in feinen weissen Nädelchen. In Wasser ist sie leicht löslich. Die wässrige Lösung gibt mit Salzen der Schwermetalle Niederschläge. Unter Zersetzung schmilzt die Verbindung bei 187—188°.

0,2464 g Substanz gaben 0,0849 g K_2SO_4.

Berechnet für $C_9H_{10}O_6K$	Gefunden
K 15,35%	K 15,48%.

4. Kupferoxallävulinsäuremethylester.

Man erhält die Verbindung, wenn man eine methylalkoholische Lösung des Esters mit einer wässrigen Lösung von essigsaurem Kupfer versetzt. Sie scheidet sich in Form eines flockigen graugrünen Niederschlags aus. Derselbe ist unlöslich in Wasser, kaltem Alkohol und Benzol, schwer löslich in heissem absolutem Methylalkohol. Aus letzterem Lösungsmittel erhält man die Verbindung in sehr kleinen Nädelchen von graugrüner Farbe. Dieselben schmelzen zwischen 215° und 220° langsam unter Zersetzung.

I. 0,2344 g Substanz gaben 0,0372 g Kupferoxyd.
II. 0,1149 g Substanz gaben 0,1838 g CO_2 und 0,0474 g H_2O.

Berechnet für $(C_9H_{11}O_6)_2$ Cu	Gefunden
C 43,81%	C 43,63%
H 4,46%	H 4,61%
Cu 12,73%	Cu 12,71%.

5. Nickeloxallävulinsäuremethylester.

Vermischt man die methylalkoholische Lösung des freien Esters mit einer Lösung von essigsaurem Nickel, so fällt sofort die Verbindung als hellgrüner Niederschlag in Form feiner Nädelchen aus. Dieselben können durch Um-

krystallisieren aus viel heissem Methylalkohol gereinigt werden. Zur Lösung ist beinahe die 100fache Gewichtsmenge Methylalkohol nötig. Beim Erkalten erstarrt die Lösung zu einem moosartigen Gebilde, das aus verfilzten, haarfeinen glänzenden Nädelchen besteht. Das reine Produkt hat den Schmelzpunkt 178—180°; bei weiterem Erhitzen tritt Zersetzung ein. Von anhaftendem Methylalkohol muss die Verbindung durch scharfes Trocknen im Exsiccator über Schwefelsäure befreit werden.

Die Analyse ergab $(C_9H_{11}O_6)_2Ni + 2\ H_2O$.

0,2451 g Substanz gaben 0,0344 NiO.

0,1754 g Substanz gaben, 0,2658 CO_2 und 0,0752 H_2O.

Berechnet für $(C_9H_{11}O_6)_2Ni + 2\ H_2O$		Gefunden	
C	41,14 %	C	41,32 %
H	4,95 %	H	4,79 %
Ni	11,25 %	Ni	11,03 %

6. Einwirkung von Phenylhydrazin auf den Oxallävulinsäuremethylester.

Lässt man gleiche Moleküle der beiden Körper bei gewöhnlicher Temperatur aufeinander einwirken, so tritt sofort Reaktion ein. Unter starkem Erwärmen scheidet sich Wasser ab, und es entseht zunächst ein braunes öliges Produkt. Zur vollständigen Wasserabspaltung wird dasselbe einige Stunden auf 110° erhitzt. Wird die Masse mehreremale in Kältemischung gestellt und mit dem Glasstab tüchtig durchgerieben, so erstarrt dieselbe. Bei dem Versuch, die ölige Substanz durch Destillation im Vakuum zu reinigen, trat Zersetzung ein.

Aus viel Ligroin krystallisiert die Verbindung in schönen weissen Nadeln. Aus konzentrierten heissen Lösungen scheidet sie sich dagegen leicht zuerst als Öl aus, welches dann erstarrt. Löst man das annähernd reine Produkt

kalt in Äther und versetzt diese Lösung bis zur leichten Trübung mit Ligroin, so scheiden sich nach einigen Stunden schöne glanzhelle rhomboëderähnliche Krystalle ab. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol und Benzol, unlöslich in Wasser und verdünnter Natronlauge.

Der Schmelzpunkt liegt bei 71—72°.

0,1622 g gaben 13,6 ccm N bei 739 mm und 24°

0,1388 g gaben 0,0730 H_2O und 0,3166 CO_2.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_4N_2$		Gefunden	
C	62,50 %	C	62,21 %
H	5,55 %	H	5,88 %
N	9,72 %	N	9,37 %.

Unter Austritt von 2 Molekülen Wasser sind auch hier wie beim Äthylester gleiche Moleküle Oxallävulinsäuremethylester und Phenylhydrazin zusammengetreten.

$$C_9H_{12}O_6 + C_6H_5N_2H_3 = C_{15}H_{16}O_4N_2 + 2\ H_2O.$$

Der Körper wäre zu bezeichnen als der Dimethylester der 1-Phenylpyrazolcarbonpropionsäure. Er besitzt wie der Diäthylester schwach basische Eigenschaften. Er löst sich in konzentrierter Salzsäure und fällt beim Verdünnen wieder aus. Auffällig ist, dass dieser Ester einen tieferen Schmelzpunkt zeigt, als der früher von *W. Wislicenus* dargestellte Äthylester,[1]) der bei 83—84° schmilzt.

7. Einwirkung von Diazobenzol auf den Oxallävulinsäuremethylester.

1 Molekül Methylester wurde in berechneter Menge kalter verdünnter Kalilauge gelöst. Unter Kühlung in Kältemischung wurde die wässrige Lösung von Diazobenzolchlorid (1 Molek.) langsam zugegeben. Zunächst tritt starke gelbe Trübung ein und nach einiger Zeit scheidet

---

[1]) B. XXI. 2585.

sich die Verbindung als zähflüssige gelbe Masse aus. Durch Umrühren und Zerreiben wird dieselbe fest Bessere Ausbeuten wurden erzielt, als man das noch nicht erstarrte Produkt mehreremale mit Äther ausschüttelte. Nach Abdestillieren des Äthers bis auf einen kleinen Teil, erstarrte der Rest krystallinisch. Aus Methylalkohol erhält man die Verbindung in zitronengelben prismatischen Nadeln. Sie sind leicht löslich in Eisessig, Alkohol und Benzol.

Der Schmelzpunkt liegt bei 107,° Zersetzung tritt bei 145° ein.

0,1450 g Substanz gaben 11,8 ccm N bei 711 mm u. 20°.
0,1776 g Substanz gaben 0,3646 CO_2 und 0,0796 H_2O.

Berechnet für $C_{15}H_{16}O_6N_2$	Gefunden
C 56,25%	C 55,99%
H 5,00%	H 5,01%
N 8,76%	N 8,73%.

Versetzt man die alkoholische Lösung mit Kupferacetat, so fällt nach einiger Zeit die Kupferverbindung, als schmutzig brauner Niederschlag aus. Derselbe ist schwer rein zu erhalten.

8. Verhalten des Oxallävulinsäuremethylesters gegen Semikarbazid.

5 g Ester wurden in Methylalkohol gelöst und zur wässrigen Lösung von der für 1 Molek. berechneten Menge Semikarbazidchlorhydrat (2 1/2 g) und Kaliumacetat gegeben. Es tritt zunächst keine Reaktion ein. Lässt man das Gemisch einen Tag lang stehen, so scheidet sich ein körniger, weisser, krystallinischer Niederschlag aus. Bei der Lösung desselben in Methylalkohol bleibt ein Teil ungelöst zurück in Form weisser Blättchen. Aus der methylalkoholischen Lösung scheiden sich nach dem Erkalten derbe Nädelchen

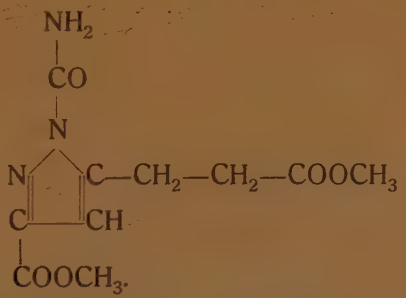
wieder aus. Sie sind löslich in Alkohol und Äther. Beim Erhitzen mit wenig Natronlauge spalten sie Ammoniak ab. Beim Versetzen mit einer ammoniakalischen Silbernitratlösung fällt ein dichter weisser Niederschlag aus.

Die Verbindung besitzt den Schmelzpunkt 142°, bei weiterem Erhitzen wird sie wieder fest. Durch längeres Erhitzen auf 160—170° wird sie nicht verändert.

0,1710 g gaben 25,6 ccm Stickstoff bei 739 mm und 24°.
0,1390 g gaben 0,2410 CO_2 und 0,0644 H_2O.

Berechnet für $C_{10}H_{13}O_5N_2$	Gefunden
C 47,06%	C 47,29%
H 5,09%	H 5,18%
N 16,43%	N 16,40%.

Analog dem Äthylester wäre der Körper aufzufassen als der Dimethylester einer 1-Carbonamidpyrazolcarbonpropionsäure:



Während der Äthylester die Gruppe CO. NH leicht abspaltet, tut dies der Methylester selbst nach längerem Erhitzen auf dem Wasserbade nicht.

Der in Methylalkohol unlösliche Teil, der bei der Darstellung erhalten wurde, schmilzt bei 220° unter Zersetzung. Mit Natronlauge spaltet er Ammoniak ab und reduziert Silbernitratlösung. Er ist offenbar ein aus dem Semikarbazid entstandenes Nebenprodukt.

C. Formyllävulinsäureester.

Die Kondensation von Lävulinsäureester mit Ameisensäureester wurde sowohl mit metallischem Natrium, als auch mit trockenem Natriumäthylat ausgeführt. Die zweite Methode ergab bessere Ausbeute und ein reineres Produkt.

Kondensation.

12 g bei 190° im Wasserstoffstrom getrocknetes Natriumäthylat wurden in 120 g wasserfreien Äthers aufgeschlemmt. Dazu wurde unter Kühlung in Eiswasser, die Mischung von 25 g Lävulinsäureäthylester (1 Molek.) und 18 g Ameisensäureäthylester ($1\frac{1}{2}$ Molek.) gegeben. Nach kurzer Zeit tritt Reaktion ein. Das Gemenge färbt sich unter Abscheiden eines feinpulverigen Niederschlags gelb.

Nach längerem Stehen wird derselbe rasch abgenutscht und einigemale mit absolutem Äther zur Entfernung von überschüssigem Ameisenester nachgewaschen. Nach gutem Trocknen auf dem Tonteller über Schwefelsäure besteht die Natriumverbindung aus einem hellgelben Pulver. Die Ausbeute betrug 29 g = 85% der Theorie. An der Luft zieht das Salz rasch Wasser an und zerfliesst.

Unter Kühlung mit Eiswasser wurde das Natriumsalz mit verdünnter Schwefelsäure versetzt. Der freie Ester schied sich als weisse milchige Trübung aus und wurde sofort von zugesetztem Äther aufgenommen. Die ätherische Lösung wurde mit Natriumsulfat getrocknet. Nach dem Abdestillieren des Äthers blieb eine gelbe honigartige, scharf riechende klare Flüssigkeit zurück. Ausbeute: 13 g = 52% vom angewandten Natriumsalz.

Im Vakuum ist der Ester nicht unzersetzt destillierbar. Er ist leicht löslich in Äther und Alkohol. Die alkoholische

Lösung färbt sich mit Eisenchlorid weinrot. Die Zusammensetzung des Esters ist nach der Analyse der Kupferverbindung $C_8H_{12}O_4$.

$$CH_3—CO—CH_2—CH_2—COOC_2H_5 + H.COOC_2H_5$$
$$= COH : CH_2—CO—CH_2—CH_2—COOC_2H_5 + C_2H_5OH.$$

Kupferverbindung.

Versetzt man eine alkoholische Lösung des freien Esters mit einer wässrigen von essigsaurem Kupfer, so fällt ein grüner flockiger Niederschlag aus. Derselbe ist beinahe unlöslich in Alkohol und Benzol. Durch längeres Erhitzen mit Alkohol zersetzt sich die Verbindung. Ein Teil wurde mit Wasser, Alkohol und Äther ausgewaschen und analysiert.

0,1554 g gaben 0,0298 g Kupferoxyd.
0,1332 g gaben 0,2281 g CO_2 und 0,0638 g H_2O.

Berechnet für $(C_8H_{11}O_4)_2Cu$	Gefunden
C 47,40%	C 46,69%
H 5,43%	H 5,36%
Cu 15,55%	Cu 15,32%.

Gleiche Moleküle Phenylhydrazin und freier Ester wirkten bei gewöhnlicher Temperatur unter Wärmeentwicklung aufeinander ein. Durch Behandeln der ätherischen Lösung mit verdünnter Natronlauge, erhielt man ein hellbraunes festes Produkt, das aber nicht völlig gereinigt werden konnte.